

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP55009669

Publication date: 1980-01-23

Inventor: MITA TETSUO; TANI NOBUTAKA; NAKANISHI KOUICHI; TAKASE JIYUNJI; ISAYAMA KATSUHIKO

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: C09K3/10; C08G63/695; C08G63/91; C08G65/336; C08G85/00; C08K5/00; C08K5/09; C08K5/098; C08K5/17; C08L71/00; C08L71/02; C08L101/00; C09K3/10; C08G63/00; C08G65/00; C08G85/00; C08K5/00; C08L71/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08K5/09; C08K5/17; C08L101/02; C09K3/10

- European: C08G63/695D2; C08G63/91D2; C08G63/91D4; C08G65/336; C08G85/00L; C08K5/098; C08L71/02

Application number: JP19780083283 19780707

Priority number(s): JP19780083283 19780707

Also published as:

US4507469 (A)
NL7905314 (A)
GB2029842 (A)
FR2430439 (A1)
DE2927807 (A1)

more >>

Report a data error here

Abstract of JP55009669

PURPOSE: To provide a curable composition having excellent settability, composed of an organic polymer having a hydrolyzable Si-containing group, a specific organic carboxylic acid salt, and an acidic or a basic substance. CONSTITUTION: A composition composed of (A) 100 parts by weight of an organic polymer having a molecular weight of 300-15,000 having one or more hydrolyzable Si-containing group of formula: (R is monofunctional hydrocarbon; X is hydrolyzable group; a is 0-2) and a polyether or polyester main chain, (B) 0.001-10 parts of a difunctional tin salt and/or lead salt of an organic carboxylic acid, e.g. tin octoate, lead stearate, etc., and (C) 0-10 parts, pref. 0.001-10 parts of an acidic substance such as acetic acid, propionic acid, etc. or a basic substance such as diethylenetriamine, butylamine, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑬ 日本國特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—9669

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)1月23日

C 08 L 101/02

7016—4 J

C 08 K 5/09

CAF

7016—4 J

発明の数 1

5/17

CAF

7016—4 J

審査請求 未請求

// C 09 K 3/10

7229—4 H

(全 4 頁)

⑬ 硬化性組成物

鍾化三青荘

①特 願 昭53—83283

⑦発 明 者 高瀬純治

②出 願 昭53(1978)7月7日

神戸市垂水区塩屋滝ケ平96—1

③発 明 者 三田哲男

鍾化三青荘

神戸市兵庫区荒田町4丁目54—3

⑧発 明 者 諫山克彦

神戸市垂水区本多間5—116
2—304号

④発 明 者 谷敏孝

⑨出 願 人 鍾洲化学工業株式会社

神戸市垂水区塩屋滝ケ平96—1

大阪市北区中之島三丁目2番4号

鍾化三青荘

⑤発 明 者 中西弘一

⑩代 理 人 弁理士 浅野真一

神戸市垂水区塩屋滝ケ平96—1

明 細 書

1. 発明の名称 硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 重合体：分子当たり少なくとも1つの加水分解性ケイ素基を含有し、且つ分子量が200～10,000である有機重合体(A)100重量部、2価の鎖有機カルボン酸塩および/又は2価の鎖有機カルボン酸塩(B)0.001～10重量部及び酸性物質又は塩基性物質(C)0～10重量部を含有する硬化性組成物。

(2) 加水分解性ケイ素基が式
$$\begin{array}{c} R_a \\ | \\ -SiX_{3-a}- \end{array}$$
 (ここでaは0～2の整数、Rは1価の炭化水素基、Xは加水分解性基を示す)で示される特許請求の範囲が1項記載の硬化性組成物。

(3) 酸性物質を0.001～10重量部含有する特許請求の範囲が1項記載の硬化性組成物。

(4) 酸性物質が有機カルボン酸化合物である特許請求の範囲が8項記載の組成物。

(5) 酸性物質が酢酸、プロピオン酸、カプロン

酸、カプリル酸、オクテル酸、ステアリン酸、硬脂酸、クエン酸、クロル酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、m-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸よりなる群から選ばれる特許請求の範囲が4項記載の硬化性組成物。

(6) 塩基性物質を0.001～10重量部含有する特許請求の範囲が1項記載の硬化性組成物。

(7) 塩基性物質が炭素数1～20の有機アミン化合物である特許請求の範囲が6項記載の硬化性組成物。

(8) 塩基性物質がジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、プタールアミン、ヘキシルアミン、オクタールアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノールアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,8-ブタンジアミン、ベンジルアミン、シクロヘキシルアミン、ドデカメチレンジアミン、ジメチルエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール

ル、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアミンよりなる群より選ばれる特許請求の範囲才7項記載の硬化性組成物。

(9) 2個の鉛有機カルボン酸塩および/又は2個の鉛有機カルボン酸塩がオクチル酸鉛、ステアリン酸鉛、オクチル酸鉛、ステアリン酸鉛である特許請求の範囲才1項、才2項、才3項または才8項記載の硬化性組成物。

(10) 有機重合体の主鎖がポリエーテルである特許請求の範囲才1項記載の硬化性組成物。

(11) 有機重合体の主鎖がポリエステルである特許請求の範囲才1項記載の硬化性組成物。

3. 発明の詳細を説明

本発明はシリル基含有重合体を含む硬化性組成物に関する。

大気中水分に曝露するとゴム状物質へと硬化し得るケイ素基含有有機重合体の配合物は、例

- 3 -

研究を進めた結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は硬化触媒として2個の鉛有機カルボン酸塩および/又は2個の鉛有機カルボン酸塩、および必要に応じて酸性物質又は塩基性物質を併用することにより、セツト性が画期的に改良された硬化性組成物を提供するものである。

本発明でいう2個の鉛有機カルボン酸塩および/又は2個の鉛有機カルボン酸塩で、特に代表的なものとしてはオクチル酸スズ、オクチル酸鉛、ステアリン酸スズ、ステアリン酸鉛などが挙げられる。

酸性物質としては有機酸または無機酸が使用できるが特に有機カルボン酸化合物が好ましく例えば酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、カプリル酸、ステアリン酸、癸酸、クエン酸、クロル酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、^{（酸）}マニトロ安息香酸又は^{（酸）}マニトロ安息香酸など通常炭酸数1〜20の有機カルボン酸が使用できる。また無機酸としてはクレイやケイ酸アルミニウム

特開昭55-9669(2)

又は建築物のシーラントなどに利用できる。市販品として既にポリサルファイド系、ウレタン系およびシリコン系の配合物が弾性シーラントとして存在するが、それぞれ欠点をもつ。ポリサルファイド系のものは耐熱性が悪く（弾性を失う）、またセツト性が悪い。（ここでいうセツト性とは、配合硬化物の試験片を例えば20%圧縮し、この状態で40℃のふんい気中24時間放置し、その後圧縮を解除して24時間後の復元率を測り、復元率の高いものをセツト性がよいという）。ウレタン系のものは耐熱性が悪く、また耐侯性が悪い。さらに、シリコン系のものはセツト性はよいが、高温高湿の下で硬化不良を起こす点や補修性（打磨き性）が悪い点が問題である。

本発明者らは既に強度、伸びにもすぐれ、保存安定性や接着性が良好な硬化性組成物を創出し、特許出願したが（特開昭52-78998）、セツト性が不充分という欠点があった。そこでセツト性のよい硬化性組成物を見出すべく鋭意

- 4 -

等の固体酸が好適に使用できる。

塩基性物質としては特に有機アミン化合物が好ましく、例えばジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノールアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、ベンジルアミン、シクロヘキシルアミン、ドデカメチレンジアミン、ジメチルエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアニリン等が使用できる。

2個の鉛有機カルボン酸塩および/又は2個の鉛有機カルボン酸塩は単独で用いてもよいが、カルボン酸と組合わせて用いる方が硬化促進効果が大きい。これらは硬化触媒として働くので、使用量は重合体100重量部に対して0.001

- 5 -

-436-

- 6 -

〜10重量部位が適当である。

例えば、建築用シーラントとして用いる場合、1液型、2液型の2種類あるが、本発明の硬化性組成物はどちらの型にも応用できる。1液型にするときは、該組成物を無水状態でニーダー又はペイントロールを用いて調整し、水分をしゃ断できる容器に詰めて製造する。又、2液型の場合、硬化促進剤とそれ以外の成分を2つに分離して製造する。

本発明の有機重合体としては、1分子中1個以上のケイ素含有基を有し、温分で硬化する種々の重合体を使用でき、特に特公昭46-30711、特公昭46-36319、特公昭46-12154等に記載されている主鎖が実質的にポリエーテル又はポリエステルからなる分子量300〜15,000程度のものが好ましい。重合体は加水分解性を有するケイ素基の存在が必要で、このような重合体の製法は、上記の文献中に例示されている。加水分解性のケイ素基としては、特種及び経済性から一般式 $\begin{matrix} R_3 \\ | \\ -Si- \\ | \\ X_{3-a} \end{matrix}$ (ここでaは0〜2の整数、Rは1個の炭

- 7 -

種ものを単独もしくは併用して用いることが出来る。

本発明における2価の錫有機カルボン酸塩および/又は2価の鉛有機カルボン酸塩、および必要に応じてカルボン酸の硬化触媒の作用機構として、重合体末端又は側鎖の $\begin{matrix} R_3 \\ | \\ -Si- \\ | \\ X_{3-a} \end{matrix}$ 基の加水分解、縮合反応への関与が考えられ、ゴム弾性体として理想的な架橋の形成に働くものと思われるが、その詳細は明らかでない。

以下具体的に実施例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

全末端の80%に $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ (CH_2O)_2Si- \end{matrix}$ 基を有する平均分子量8,000のオキシプロピレン重合体100重量部に対し、DOF10重量部、老化防止剤ステレン化フェノール1重量部、硬化触媒オクチル酸鉛1重量部を加え、均一に混合して硬化性組成物を得る。

該組成物を型枠内に流し込み、温度70℃、

- 9 -

特開昭55-9668(3)

化水素基、Xは加水分解性基を示す。)で示されるシリル基がよい。加水分解性基を例示すると、ハイドライド基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノオキシ基、アミド基および酸アミド基等である。

本発明の組成物は更に種々の充てん剤、添加剤等を含むことができる。充てん剤は炭酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化チタン、ケイ酸アルミニウムおよびカーボンブラックなど一般的なものが有機重合体100重量部に対し0〜300重量部の範囲で使える。硬化を速めるためにはカオリン、ケイ酸アルミニウムなどの酸性系充てん材が特に好ましい。可塑剤はDOF(ジオクチルフタレート)、BBP(ブチルベンジルフタレート)、塩素化パラフィン、エポキシ化大豆油その他の通常のものがある。有機重合体100重量部に対し0〜200重量部の範囲で使える。タレ防止剤は水添ヒマシ油、無水ケイ酸又は有機ペントナイトなどが適当である。老化防止剤は紫外線吸収剤、ラジカル連鎖禁止剤又は過酸化合物分解剤などに分類される各

- 8 -

温度100%のふんい気中で24hrs硬化させる。その後、型枠から取り出し、50℃、55%湿度のふんい気中で7日間養生する。こうして得た硬化物は、表1表のようにセツト性が極めて良好であつた。

表 1

セツト条件	復元率(%)	
	セツト解除3hrs后	同 24hrs后
40℃ 20%圧縮 24hrs	98	99
50℃ 20%圧縮 24hrs	95	96

(註) 復元率は与えた変形に対し、どれだけ復元したかを、%で示す。

実施例2

全末端の80%に $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ (CH_2O)_2Si- \end{matrix}$ 基を有する平均分子量9,000のオキシプロピレン重合体100重量部に対し、DOF80重量部、炭酸カルシウム50重

- 437 -

- 10 -

実施例 3



全末端の 88%に $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}$ -基を有する平均分子量 10,000 のオキシプロピレン重合体 100 重量部に対し、カーボンブラック 50 重量部を加え、ペイントロールで充分混練後、ステアリン酸スズ 5 重量部を添加し、90℃、100%湿度のふんい気中で 24 時間硬化させる。こうして得た硬化物は才 3 表のようにセツト性良好であつた。

才 3 表

セツト条件	復元率(%)	
	セツト解除 3hrs 后	同 24hrs 后
90℃ 20%圧縮 5 hrs	80	85

実施例 4



全末端の 80%に $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}$ -基を有する平均分子量 9,000 のオキシプロピレン重合体 100 重量部に対し DOP 80 重量部、脂肪酸処理炭酸カルシウム 55 重量部、軽炭酸カルシウム 35 重

-12-

量部を添加して、温度 70℃、湿度 100% の雰囲気中で 48 時間硬化させる。その後、型枠から取り出し 50℃、55%湿度の雰囲気中で 7 日間硬化養生させた硬化物はセツト性が良好であつた。

特許出願人 旭硝子化学工業株式会社

代理人 弁理士 浅野真一

量部、カオリン 50 重量部、酸化チタン 25 重量部、タレ防止剤として水添ヒマシ油 8 重量部、老化防止剤としてステレン化フェノール 1 重量部を加え、ヘラで充分混練後 3 本ペイントロールを 8 回通す。こうして得た配合物は室温で 6 ヶ月以上安定であつた。

該配合物を 28 重量部とり、これにオクタール酸スズ 0.8 重量部とカプリル酸 0.1 重量部を加え、スパチユラで充分混合後、28℃、55%湿度のふんい気中で 7 日間硬化させ、さらに 50℃、55%湿度のふんい気中で 7 日間養生する。こうして得た硬化物は才 2 表のようにセツト性極めて良好であつた。

才 2 表

セツト条件	復元率(%)	
	セツト解除 2hrs 后	同 24hrs 后
40℃ 20%圧縮 24 hrs	90	93
50℃ 30%圧縮 24 hrs	87	90

-11-

量部、酸化チタン 25 重量部、タレ防止剤として水添ヒマシ油 8 重量部、老化防止剤としてステレン化フェノール 1 重量部を加え、ヘラで充分混練後 3 本ペイントロールを 8 回通す。該配合物にオクタール酸錫 5 重量部、ラウリルアミン 1 重量部を加え、スパチユラで充分混練後 70℃、湿度 100% の雰囲気中で 24 時間、続いて 50℃、55%湿度の雰囲気中で 7 日間養生硬化させる。得られた硬化物のセツト性は極めて良好であり、40℃、20%圧縮、24 時間の条件でセツトさせ、続いてセツトを解除して復元率を測定したところ、8 時間後で 88%、24 時間後で 91%であつた。

実施例 5



全末端の 70%に $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}$ -基を有し、平均分子量 4,000 のアジピン酸とプロピレングリコールとからの縮合により得られるポリエステル 100 重量部に対し DOP 50 重量部を加え、更にオクタール酸錫 2 重量部、ステレン化フェノール 1 重量部を添加して、温度 70℃、湿度 100% の雰囲気中で 48 時間硬化させる。その後、型枠から取り出し 50℃、55%湿度の雰囲気中で 7 日間硬化養生させた硬化物はセツト性が良好であつた。

-13-

-438-

-14-